

JP2001172532

Title:
**NOVEL METHOD OF MANUFACTURING AQUEOUS INK AND ITS
MANUFACTURING UNIT**

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a novel method of manufacturing an aqueous ink excellent in various properties. **SOLUTION:** An aqueous ink containing water and a hydrophobic dye which is manufactured by a manufacturing process containing at least partially a process carried out in a supercritical fluid, and that which is manufactured by a manufacturing process containing at least partially a process in which the hydrophobic dye is crystallized out in the presence of minute particles as a core of crystallization.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-172532
(P2001-172532A)

(43) 公開日 平成13年6月26日 (2001.6.26)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | キーワード (参考) |
|---------------------------|-------|---------------|-------------------|
| C 0 9 D | 11/00 | C 0 9 D 11/00 | 2 C 0 5 6 |
| B 4 1 J | 2/01 | B 4 1 M 5/00 | E 2 H 0 8 6 |
| B 4 1 M | 5/00 | B 4 1 J 3/04 | 1 0 1 Y 4 J 0 3 9 |

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

| | | | |
|-----------|----------------------------|------------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平11-355177 | (71) 出願人 | 000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿 1 丁目26番 2 号 |
| (22) 出願日 | 平成11年12月14日 (1999. 12. 14) | (72) 発明者 | 安藤 浩明 東京都目黒市さくら町 1 コニカ株式会社内 |
| | | (74) 代理人 | 100094710 弁理士 岩間 芳雄 |
| | | F ターム (参考) | 20056 FC02 2H086 BA53 BA56 4J039 BA21 BE03 BE04 BE05 BE07 BE08 CA06 DA02 DA08 EA15 EA16 EA17 EA19 EA20 EA21 EA45 GA24 |

(54) 【発明の名称】 水系インクの新規な製造方法と製造装置

(57) 【要約】

【課題】 各種性能に優れた水系インクの新規な製造法を提供すること。

【解決手段】 その製造工程の少なくとも一部に超臨界流体中で行われる工程が含まれる製造工程で製造された水および疎水性染料を含有する水系インク及びその製造工程の少なくとも一部に析出核となる微粒子存在下で疎水性染料を析出させる工程が含まれる製造工程で製造された水および疎水性染料を含有する水系インク。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも水および疎水性染料を含有する水系インクであって、該水性インクがその製造工程の少なくとも一部に超臨界流体中で行われる工程が含まれる製造工程で製造された水性インクであることを特徴とする水系インク。

【請求項2】 超臨界流体中で行われる工程が、超臨界流体中で溶解された疎水性染料の溶解度を低下させ、疎水性染料を析出させる工程であることを特徴とする請求項1に記載の水系インク。

【請求項3】 少なくとも水および疎水性染料を含有する水系インクであって、該水性インクがその製造工程の少なくとも一部に析出核となる微粒子存在下で疎水性染料を析出させる工程が含まれる製造工程で製造された水性インクであることを特徴とする水系インク。

【請求項4】 疎水性染料を析出させる工程が、超臨界流体中で溶解された疎水性染料の溶解度を低下させる工程であることを特徴とする請求項3に記載の水系インク。

【請求項5】 少なくとも水および疎水性染料を含有する水系インクの製造方法において、その製造工程の少なくとも一部が、溶解させた疎水性染料と微粒子との混合物を小穴を通し、次いで速やかに膨張させる噴霧工程であることを特徴とする水系インクの製造方法。

【請求項6】 溶解させた疎水性染料の少なくとも一部が、超臨界流体中に溶解された疎水性染料であることを特徴とする請求項5に記載の水系インクの製造方法。

【請求項7】 少なくとも水および疎水性染料を含有する水系インクの製造方法において、疎水性染料を超臨界流体中に溶解し、次いで析出する工程及びインク化する工程が連続して行われることを特徴とする水系インクの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水系インクおよびその新規な製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方法は、非常に微細なノズルからインク液滴を記録部材に直接吐出、付着させて、文字や画像を得る記録方式である。インクの吐出方式としては、プリンタヘッドに圧電素子を利用した圧電式と、発熱抵抗素子のヒーターを利用した熱ジェット式とが広く用いられている。この方式に用いられるインクは、ノズルにインクが目詰まりするのを防止するために、水に溶解する水溶性染料が用いられることが多い。水溶性染料を用いることにより、インクはノズルに目詰まりし難くなるが、反面耐水性に劣るという問題や、特に熱ジェット式の場合、プリンタヘッドにおける過剰の熱により染料が酸化され、インクがプリンタヘッドに焦げ付き易いと言う問題があった。

【0003】インクジェット記録用インクの耐水性を向上させるために、インクとして顔料を用いたり（特開平4-28776号公報、同4-189876号公報、同4-359071号公報、同4-359072号公報）、非水系溶媒を用いたり（特開平4-261478号公報）、耐水性に優れた染料を用いたり（米国特許第4,963,189号明細書）すること等が提案されている。しかしながら、インクとして顔料を用いると印刷物の彩度の低下を招くという問題やノズル内での目詰まりといった問題が生ずる怖れがあり、また、紙やOHPシート等の被印字物への定着性が不十分であり、印刷物としての記録保持性に問題があった。その他の提案でも未だ耐水性及び定着性の両方の特性を十分に満足したインクは得られていない。

【0004】また、ラテックスを混合し耐水性を向上させたり（特開昭55-18412号公報）、表面活性剤を用いて油性染料をポリマー中に含有させたインクを用いたり（特開昭62-95366号公報）する方法等が提案されている。特開平10-279873号公報には、ポリマー内に疎水性染料を封入することで耐水性の向上したインクに用いることを可能とし、ヘッドでの焦げ付きを防止できることが示されている。

【0005】疎水性染料を用いることは、耐水性、色調の観点から好ましいが、それを生かしたインクを作成する技術は開発され始めた段階である。一方、最近の環境に対する意識の高まりにより、疎水性染料の小粒子化に有機溶剤を用いることには問題が大きくなっており、有機溶剤を使用しないあるいは使用量の少ない手法がより好ましい。

【0006】

【発明の目的】したがって、本発明の目的は、疎水性染料を用いた水系インクの新規な製造法を提供することにある。また、疎水性染料を水系インクとして用いることができるようにする、より環境適性に優れた手法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的は、

(1) 少なくとも水および疎水性染料を含有する水系インクであって、該水性インクがその製造工程の少なくとも一部に超臨界流体中で行われる工程が含まれる製造工程で製造された水性インクであることを特徴とする水系インク。

(2) 超臨界流体中で行われる工程が、超臨界流体中で溶解された疎水性染料の溶解度を低下させ、疎水性染料を析出させる工程であることを特徴とする上記(1)に記載の水系インク。

(3) 少なくとも水および疎水性染料を含有する水系インクであって、該水性インクがその製造工程の少なくとも一部に析出核となる微粒子存在下で疎水性染料を析出させる工程が含まれる製造工程で製造された水性インク

であることを特徴とする水系インク。

(4) 疎水性染料を析出させる工程が、超臨界流体中で溶解された疎水性染料の溶解度を低下させる工程であることを特徴とする上記(3)に記載の水系インク。

(5) 少なくとも水および疎水性染料を含有する水系インクの製造方法において、その製造工程の少なくとも一部が、溶解させた疎水性染料と微粒子との混合物を小穴を通し、次いで速やかに膨張させる噴霧工程であることを特徴とする水系インクの製造方法。

(6) 溶解させた疎水性染料の少なくとも一部が、超臨界流体中に溶解された疎水性染料であることを特徴とする上記(5)に記載の水系インクの製造方法。

(7) 少なくとも水および疎水性染料を含有する水系インクの製造方法において、疎水性染料を超臨界流体中に溶解し、次いで析出する工程及びインク化する工程が連

続して行われることを特徴とする水系インクの製造方法。によって達成される。

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。本発明において、超臨界流体とは、臨界温度、臨界圧力を超えたいわゆる超臨界状態、超臨界流体の他に、そのような臨界温度、臨界圧力をわずかに下回るような状態ではあるが相転移の状態変化が極めて短時間に起こるため上記超臨界状態、超臨界流体とほぼ同様の取り扱いができるような亜臨界状態、亜臨界流体を含むものとする。超臨界流体としては、以下の表1に示すように水、二酸化炭素、その他の有機物などがよく知られているが、本発明においては環境負荷が小さい、水あるいは二酸化炭素を用いることが好ましい。

【0009】

【表1】

| 化 合 物 | 沸点 (°C) | 臨界温度 (°C) | 臨界圧力 (atm) | 臨界密度 (g/m ³) |
|--------------|---------|-----------|------------|--------------------------|
| 二酸化炭素 | -78.5 | 31.3 | 72.9 | 0.448 |
| アンモニア | -33.35 | 132.4 | 112.5 | 0.235 |
| 水 | 100.00 | 374.15 | 218.3 | 0.315 |
| 二酸化窒素 | -88.56 | 36.5 | 71.7 | 0.45 |
| メタン | -164.00 | -82.1 | 45.8 | 0.2 |
| エタン | -88.63 | 32.28 | 48.1 | 0.203 |
| エチレン | -103.7 | 9.21 | 49.7 | 0.218 |
| プロパン | -42.1 | 96.67 | 41.9 | 0.217 |
| ペンタン | 36.1 | 196.6 | 33.3 | 0.232 |
| ベンゼン | 80.1 | 288.9 | 48.3 | 0.302 |
| メタノール | 64.7 | 240.5 | 78.9 | 0.272 |
| エタノール | 78.5 | 243.0 | 63.0 | 0.276 |
| イソプロパノール | 82.5 | 236.3 | 47.0 | 0.273 |
| イソブタノール | 108.0 | 275.0 | 42.4 | 0.272 |
| クロロトリフルオロメタン | 31.2 | 28.0 | 38.7 | 0.579 |
| モノフルオロメタン | 78.4 | 44.6 | 58.0 | 0.3 |
| トルエン | 110.6 | 320.0 | 40.6 | 0.292 |
| ビリジン | 115.5 | 347.0 | 56.6 | 0.312 |
| シクロヘキサン | 80.74 | 280.0 | 40.2 | 0.273 |
| m-クレゾール | 202.2 | 433.0 | 45.0 | 0.346 |
| デカリン | 195.66 | 391.0 | 25.8 | 0.254 |
| シクロヘキサノール | 155.66 | 356.0 | 38.0 | 0.273 |
| o-キシレン | 144.4 | 357.0 | 36.0 | 0.284 |
| ナトラリン | 207.57 | 446.0 | 34.7 | 0.309 |
| アニリン | 184.13 | 426.0 | 52.4 | 0.34 |

【0010】以下、本発明に用いられる超臨界流体について更に説明する。超臨界流体を用いた場合、その圧力や温度によって溶質の溶解度を変えられることはよく知

られている。物質の溶解度は、溶媒の密度に依存する場合が多く、超臨界流体の圧力を上昇させ溶質の溶解度を上げることができる。しかし、最終的には、温度、圧力

の変化に対して物質の溶解度がどのように依存するかは、個々の物質について実際に測定することが望ましい。

【0011】一方、超臨界流体が、各種化学反応の反応場となることも知られている。超臨界流体中での反応により、疎水性染料が生成する場合も、その染料が水系インクとして用いることができるのであれば本発明に含まれる。超臨界中での反応後に、超臨界から温度、圧力を低下させ微粒子化することが好ましく、その微粒子化した染料を連続的にインク化することはさらに好ましい。

【0012】また、二酸化炭素の超臨界流体に少量の有機溶媒を添加することで、疎水性染料の一部に見られるような、分子量の大きな化合物の溶解度を上げられることも知られている。このような場合には極性が高く通常分子量の大きな化合物をあまり溶解できない有機溶媒でも超臨界中での溶解度を上げることが例えば「ケミカルエンジニアリング1998年12月号」の945ページから952ページの記載に示されている。これによれば、環境負荷や、人体への悪影響の懸念される溶媒を用いることなく、人体や環境に及ぼす影響の小さい有機溶媒、例えば、エタノールなどを用いて分子量の大きな化合物を溶解することができる。したがって、本発明において、このような技術を使用することは好ましい。

【0013】次に、本発明で使用する疎水性染料について説明する。本発明において用いられる疎水性染料は、超臨界流体に対して溶解性を有するものが好ましく、例えば、油性染料、分散染料、直接染料、酸性染料、塩基性染料等が挙げられる。

【0014】本発明に用いられる油性染料としては、以下のものに限定されるものではないが、例えば、C.I. ソルベント・ブラック3,7,27,29,34; C.I. ソルベント・イエロー14,16,19,29,30,56,82,93,162; C.I. ソルベント・レッド1,3,8,18,24,27,43,49,51,72,73,109,122,132,218; C.I. ソルベント・バイオレット3; C.I. ソルベント・ブルー2,11,25,35,70; C.I. ソルベント・グリーン3,7; C.I. ソルベント・オレンジ2等が挙げられる。

【0015】特に好ましい疎水性染料としては、イエローとしては、C.I. ソルベント・イエロー29及び30、シアンとしては、C.I. ソルベント・ブルー70、マゼンタとしては、C.I. ソルベント・レッド18及び49、ブラックとしては、C.I. ソルベント・ブラック3及びニグロシン系の黒色染料が挙げられる。

【0016】これらの染料としては下記のものが商業的に販売されている。Nubian Black PC-0850、Oil Black HBB、Oil Black 860、Oil Yellow 129、Oil Yellow 105、Oil Pink 312、Oil Red 5B、Oil Scarlet 308、Vali Fast Blue2606、Oil Blue BOS (オリエント化学(株)製)、Neopen Yellow 075、Neopen Mazenta SE1378、Neopen Blue 808、Neopen Blue FF4012、Neopen Cyan FF4238 (BASF社製)

【0017】本発明に用いられる分散染料としては、以下のものに限定されるものではないが、例えば、C.I. ディスパーズイエロー5,42,54,64,79,82,83,93,99,100,119,122,124,126,160,184:1,186,198,199,201,204,224,237; C.I. ディスパーズオレンジ13,29,31:1,33,49,54,55,66,73,118,119,163; C.I. ディスパーズレッド54,60,72,73,86,88,91,92,93,111,126,127,134,135,143,145,152,153,154,159,164,167:1,177,181,204,206,207,221,239,240,258,277,278,283,311,323,343,348,356,362; C.I. ディスパーズバイオレット33; C.I. ディスパーズブルー56,60,73,87,113,128,143,148,154,158,165,165:1,165:2,176,183,185,197,198,201,214,224,225,257,266,267,287,354,358,365,368; C.I. ディスパーズグリーン6:1,9等が挙げられる。

【0018】また、本発明では疎水性染料と同時に各種の疎水性の安定化剤を併用させることもできる。安定化剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、サリチル酸エステル系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系等の紫外線吸収剤; ヒンダードフェノール系、アミン系等の1次酸化防止剤; リン系、硫黄系等の2次酸化防止剤; ヒンダードアミン系等の紫外線安定化剤等を用いることができる。

【0019】また、その他の疎水性染料として、ポストキレート色素といわれる、特開昭59-78893号公報、特願平2-213303号公報、同2-214719号公報、同2-203742号公報に記載されるシアン色素、マゼンタ色素、イエロー色素なども使用することができる。また、各種の溶媒に対する溶解性が低く、通常顔料に分類される化合物でも、超臨界流体中で溶解性を示すものであれば、本発明における疎水性染料に含まれる。

【0020】次に、疎水性染料微粒子を形成する方法について説明する。疎水性染料溶液から疎水性染料が析出することによって、疎水性染料微粒子が形成されるが、形成される疎水性染料微粒子の粒子径は析出の条件に大きく依存する。析出核となる物質が添加されていない場合、析出粒子の粒径制御は溶質からの核発生と、結晶成長速度に依存する。これらについては、例えば、「ケミカルエンジニアリング1993年7月号」の17ページからの記載にその説明がされている。核発生数が多くなれば平均粒子径が小さくなる。核発生数を多くするためには系の過飽和度を上げればよいので、超臨界流体中の溶解度を急速に低下させることでそのような操作が可能である。

【0021】また、予め核となりうる物質を添加しておくことで更に高度に析出粒子径と、その分布を制御することができる。さらに、核となりうる物質として微粒子を用い、その微粒子の周りに結晶成長するよう疎水性染料を析出させると、予め加える微粒子量で核発生数を制御できるようになる。核となる微粒子は、超臨界流体中

に完全に溶解するものでなければいずれでもよい。

【0022】疎水性染料は、水系インク中では微粒子を形成している。水系インク中での微粒子の凝集を抑えるためにビニルポリマーのような高分子と共存させることがあるが、これら効果を奏させるために、そのような高分子を析出核として用いることは好ましい。

【0023】さらに、そのような高分子を予め好ましい大きさに重合しておくことは本発明のより好ましい形態である。核となる微粒子としては、円相当径 $5\mu\text{m}$ 以下の微粒子が好ましく、インクジェット用インクとして用いる場合は、 $0.5\mu\text{m}$ 以下の微粒子が好ましい。必要であれば、疎水性染料析出後にメディア分散機で再分散することも好ましい。

【0024】核となりうる微粒子は、無機物であってもよい。例えば、シリカ微粉末であるアエロジルは 10nm 程度の平均粒子径を有するものが市販されており、疎水性染料がこれらの微粉末を核に析出する疎水性染料であればこれらの微粒子を使用することもできる。また、使用する微粒子の表面を前処理することもできる。微粒子の表面を適当な前処理をし使用することにより、より高度に疎水性染料析出時の粒子径をコントロールすることが可能になる。

【0025】疎水性染料を析出させ微粒子を形成させるには、例えば、高圧の流体を急速に膨張させ分子状の噴霧をさせる等各種の方法を用いることができる。高圧の流体を急速に膨張させ分子状の噴霧を形成する手法は知られており、超臨界流体からの噴霧についても、米国特許第4,582,731号明細書に具体的な装置が示されている。

【0026】本発明の疎水性染料含有水性インクは、上記米国特許に記載の噴霧装置を用いることにより形成することができる。上記米国特許では、粒子径を精密に制御するのに膨張速度を精密に制御する必要があることが記載されているが、本発明の疎水性染料の微粒子を作成する場合、予め核となる微粒子を添加しておくことで、膨張速度を必ずしも精密に制御しなくても粒子径のコントロールが容易になり、かつ、精密に行えるようになることを見出した。

【0027】予め核となる微粒子を添加しておくことで、膨張速度を必ずしも精密に制御しなくても粒子径のコントロールが容易になり、かつ、精密に行えるようになったことで、噴霧ノズル先端の穴の径による膨張速度コントロールの許容幅が増え、粒子径のコントロールがしやすくなる。

【0028】疎水性染料微粒子をポリマーコーティングすることも好ましい。「ケミカルエンジニアリング1998年12月号」の945ページからの記載には、超臨界流体中に高分子を溶解し、芯物質のまわりをコーティングする例が示されている。超臨界流体中の疎水性染料粒子表面に高分子化合物や無機の化合物を薄くコーティングする

ことにより、疎水性染料粒子の分散安定性や耐光性を上げることができる場合がある。

【0029】本発明の水系インクの製造に超臨界流体を用いると、疎水性染料の溶解および析出速度を上げられるが、更に、インク化する工程を連続して行うことにより、超臨界流体を用いた利点を更に生かすことができる。

【0030】本発明の連続方法の特徴は、疎水性染料の溶解および疎水性染料の析出が連続的にできる工程が設けられ、さらにそのままインク化する工程が設けられているところにある。連続的に析出ができる工程においては、流体の膨張速度制御や、温度の制御、貧溶媒の添加、適当量の界面活性剤の添加などにより析出粒径の制御が可能であるほか、析出後は逐次超臨界外へ放出し、界面活性剤などと混合することで分散状態を安定に保つことができる。

【0031】析出工程に先立って、あるいは、析出工程中に析出核となる微粒子を供給することで析出粒子径を制御することも可能である。析出物の系外への放出にともなう圧力変動を抑え、析出粒子径の変動を抑えるために、ポンプの出力を制御することも可能であるが、高度に制御するとなると装置コストが上昇することがある。しかし、析出核となる微粒子を供給することで圧力変動による析出粒子径の変動を抑えることができる。微粒子は析出部に直接供給してもよいし、あらかじめ超臨界流体中に添加しておいてもよい。析出した疎水性染料を含有する流体は、インクを調製するのに必要な各種の添加剤と混合され、インク化される。このまま、ストックしてもよいし、瓶づめされてもよいし、インクジェット用インクのカートリッジに詰めてもよい。

【0032】本発明の水系インクでは、分散液の安定化のために各種界面活性剤を用いることができる。使用できる界面活性剤は、特に限定されるものではなく、例えば、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤等を用いることができる。

【0033】用いることができるアニオン界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルカン又はオレフィンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキル又はアリールエーテル硫酸エステル塩、アルキルリン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、エーテルカルボキシレート、アルキルスルホコハク酸塩、 α -スルホ脂肪酸エステル及び脂肪酸塩よりなる群から選ばれる界面活性剤や高級脂肪酸とアミノ酸の縮合物、ナフテン酸塩等を挙げることができる。好ましく用いられるアニオン界面活性剤は、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩である。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0034】また、カチオン界面活性剤としては、例え

ば、脂肪酸アミン塩、第4級アンモニウム塩、スルホニウム塩、及びホスホニウム塩等を挙げることができる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0035】また、ノニオン界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル及びアルキル（ポリ）グリコシドよりなる群から選ばれる界面活性剤を挙げることができる。好ましく用いられるノニオン界面活性剤は、ポリオキシエチレンアルキルエーテルである。これらは単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0036】本発明のインクにおいて、疎水性染料微粒子、微粒子を核に析出した染料微粒子の粒径は、0.01～0.5 ミクロンであることが好ましく、0.02～0.3 ミクロンであることが更に好ましい。粒径が0.01ミクロンに満たないとインクのにじみが発生し、また、0.5 ミクロンを超えると分散体の安定性を損ねる怖れがある。疎水性染料微粒子が核となる微粒子を添加して得られた染料微粒子である場合、染料の配合割合は、核となる微粒子に対し、5～20000 重量%が好ましく、10～10000 重量%が更に好ましい。

【0037】本発明の水系インクにおいて、疎水性染料や更に配合される微粒子の水系分散体（含有されるとより好ましい）は、固形分として1～30重量%配合されることが好ましく、2～15重量%、特に2～10重量%配合されることが更に好ましい。上記固形分の配合量が1重量%に満たないと印字濃度が不十分となり、30重量%を超えると、インクジェットプリンタで用いるときにノズル先端でのインクの蒸発に伴う増粘や凝集が起こり、ヘッドの目詰まりが起こる場合があるので、本発明の水系インクにおける固形分量は上記範囲とすることが好ましい。

【0038】本発明の水系インクは、上記のようにし疎水性染料を含有する水系分散体を得た後、更に必要により、従来公知の各種添加剤、例えば、多価アルコール類、アミノ酸類のような湿潤剤、分散剤、シリコーン系等の消泡剤、カチオン、アニオン或いはノニオン系の各種界面活性剤等の表面張力調整剤、クロロメチルフェノール系等の防黴剤、EDTA等のキレート剤、亜硫酸塩等の酸素吸収剤を添加混合することにより製造することができる。

【0039】用いることができる湿潤剤は特に制限されるものではないが、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール及びポリエチレングリコール等のグリコール類；グリセリン；ジエチ

レングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、メチルカルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、ジエチルカルビトール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールのエーテル類；アセテート類；チオグリコール；N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、トリエタノールアミン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド等の窒素化合物類；ジメチルスルホキシド；N-メチルグリシン、アルギニン、グルタミン酸等のアミノ酸類を挙げることができる。

【0040】これらは単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。これらの湿潤剤の配合量に特に制限はないが、水系インク中に0.1～30重量%配合することが好ましく、更に好ましくは、0.1～20重量%配合することである。

【0041】また、用いることができる分散剤は特に制限されるものではなく、ポリマーの水系分散体の安定性を損なわない範囲で、アニオン系、ノニオン系、カチオン系の分散剤を用いることができる。また、用いることができる消泡剤は特に制限されるものではない。

【0042】次に、本発明によって疎水性染料微粒子の水系分散液を製造する装置及び本発明の水系インクを連続的に製造する装置について説明する。図1は疎水性染料微粒子の分散液を製造する装置の、また、図2は本発明の水系インクを製造する装置の一例を示すものである。

【0043】図1において、1は超臨界流体二酸化炭素の供給口、2は溶解室、3は管、4は管3の先端に設けられたオリフィス、5は水の供給管、6はノズル、7は析出室、8は脱気口、9は水系分散液の取出口である。

【0044】超臨界流体二酸化炭素の供給口1から送られた超臨界流体二酸化炭素は、溶解室2の中を通過するときに疎水性染料を溶解し、さらに管3へ送られる。管3の先端にはオリフィス4が設けられている。オリフィス4は直径1～10 μm 程度の孔で、疎水性染料を溶解した超臨界流体二酸化炭素はオリフィス4から析出室7へ噴霧される。気化した二酸化炭素は脱気口8から放出される。噴霧にあたって、希望する微粒子の粒径及び粒径分布が得られるように溶解室2及び管3の温度をコントロールする。また、超臨界流体の温度、圧力によるコントロールも行われる。

【0045】このとき供給管5を通して送られてきた水がノズル6から析出室7内で噴霧され、オリフィス4から噴霧されて得られた疎水性染料の微粒子と混合される。混合は、図示されていないが析出室7内に設けられ

た攪拌装置によって行われる。このとき、水の噴射量と、オリフィス4からの噴霧速度を最適に調整する。析出室7内部の圧力は、脱気口8からの脱気量で制御できる。この操作で染料の分散液が得られ、得られた分散液は、析出室7の下部にある取出口9から析出室7外へ放出される。

【0046】上記において、析出時の核になりうる微粒子を用いる場合、疎水性染料に析出時の核になりうる微粒子を混合しておけばよい。また、疎水性染料や水にあらかじめ界面活性剤を混合しておくことも可能である。

【0047】図2において、11は原料を供給する供給ホッパー、12は二酸化炭素の供給ポンプ、13は混合室、14は高圧ポンプ、15は析出槽、16はポンプ、17は混合槽、18は貯蔵槽、19はボトルである。

【0048】原料となる疎水性染料が供給ホッパー11から混合室13に供給される。このとき、疎水性染料の析出核となる微粒子を使用するのであれば、析出核となる微粒子も供給する。また、界面活性剤等も供給される。また、混合室13には、ポンプ12を通して二酸化炭素が送られ、流動層を形成する。混合室13内で混合された原料は、高圧ポンプ14で析出槽15に送られ超臨界状態とされる。トルエン、エタノールなどの有機溶剤を添加する場合には、析出槽15に添加する。

【0049】析出槽15で超臨界状態で溶解した後、疎水性染料微粒子を析出させる。疎水性染料微粒子の析出は、温度変化を与える、貧溶媒を添加する、圧力を低下するなどを行うことにより行うことができる。析出した疎水性染料微粒子はポンプ16で混合槽17に送られ、ここでインク化に必要な各種添加剤が添加され混合されインク化される。インク化後、貯蔵槽18にストックされ、ボトル19にボトリングされる。

【0050】

【実施例】以下に本発明の実施例および比較例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれら説明によって限定されるものではない。

実施例1

温水ジャケットと内部に攪拌装置を備えたステンレス製の耐圧容器（内容量5L）に、疎水性染料（Solvent Pink 312）を10g入れた後、二酸化炭素ガスを高圧で導入した。耐圧容器を加熱し、容器内を $50 \pm 1^\circ\text{C}$ 、 200 ± 5 気圧の超臨界状態に5分間保ち、疎水性染料を溶解させた。その後、容器内に界面活性剤（エマル20C、花王（株）製）の25%水溶液6gと190mlの水を導入し、ステンレス製の耐圧容器から二酸化炭素を放出して、疎水性染料を析出させ分散液1を調製した。

【0051】得られた水系分散液200gに対し、N-メチルグリシン25g、界面活性剤（エマル20C、花王（株）製）の25%水溶液10g、消泡剤（KM-71、信越シリコン製）0.02gを添加し、よく攪拌した後0.2ミクロンのフィルターでろ過し、水系インク1を得た。表2に分散液1の分散状態、フィルターの状態及び水系インク1の性質を示す。

【0052】実施例2

実施例1において、疎水性染料と共に析出核となる微粒子としてマイクロジェルE-1002（日本ペイント製）5gを添加した以外は、実施例1と同様な操作で分散液2を調製した以外は実施例1と同様な操作をして水系インク2を得た。表2に分散液2の分散状態、フィルターの状態及び水系インク2の性質を示す。

【0053】実施例3

実施例2において、二酸化炭素を高圧で導入する代わりに、常温常圧でトルエン200mlを導入し、その後、常圧のまま 50°C で5分間保ち、疎水性染料を溶解した後、水を添加し、その後トルエンを揮発させ、疎水性染料を析出させ分散液3を調製した。

【0054】得られた水系分散液200gに対し、N-メチルグリシン25g、界面活性剤（エマル20C、花王（株）製）の25%水溶液10g、消泡剤（KM-71、信越シリコン製）0.02gを添加し、よく攪拌した後0.2ミクロンのフィルターでろ過し、水系インク3を得た。表2に分散液3の分散状態、フィルターの状態及び水系インク3の性質を示す。

【0055】比較例1

温水ジャケットと内部に攪拌装置を備えたステンレス製の耐圧容器（内容量5L）に、疎水性染料（Solvent Pink 312）を10g入れた後、常温常圧でトルエン200mlを導入し、常圧のまま 50°C で5分間保ち、疎水性染料を溶解した。その後、容器内に界面活性剤（エマル20C、花王（株）製）の25%水溶液6gと190mlの水を導入し、トルエンを揮発させ、疎水性染料を析出させ分散液4を調製した。

【0056】得られた水系分散液200gに対し、N-メチルグリシン25g、界面活性剤（エマル20C、花王（株）製）の25%水溶液10g、消泡剤（KM-71、信越シリコン製）0.02gを添加し、よく攪拌した後0.2ミクロンのフィルターでろ過し、水系インク4を得た。表2に分散液4の分散状態、フィルターの状態及び水系インク4の性質を示す。

【0057】

【表2】

| | 分散液の状態 | フィルタの状態 | インクの性質 | 備考 |
|------|--------|-----------|-----------|-----|
| インク1 | 均一 | 少し結まりあり | 使用可能 | 本発明 |
| インク2 | 均一 | ほとんど結まりなし | 使用可能 | 本発明 |
| インク3 | 均一 | ほとんど結まりなし | 使用可能 | 本発明 |
| インク4 | 不均一 | 結まり多い | 濃度が低く使用不可 | 比較例 |

【0058】

【発明の効果】本発明の水系インクは疎水性染料が均一に分散されており、優れた性質を有している。また、超臨界流体を用いることにより、インク化に必要な有機溶媒の使用量を減らすことができ、環境負荷を低減することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】疎水性染料微粒子の分散液を製造する装置の一例を示す説明図である。

【図2】本発明の水系インクを製造する装置の一例を示す説明図である。

【符号の説明】

1；超臨界流体二酸化炭素の供給口

2；溶解室

4；オリフィス

5；水の供給管

7；析出室

8；脱気口

9；水系分散液の取出口

11；供給ホッパー

12；二酸化炭素の供給ポンプ

13；混合室

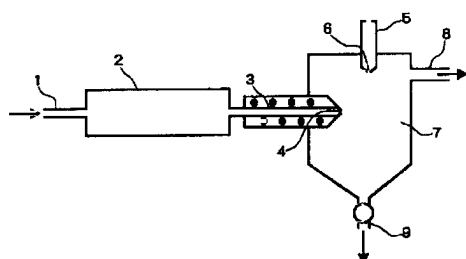
14；高压ポンプ

15；析出槽

17；混合槽

18；貯蔵槽

【図1】



【図2】

